



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 352 784**

② Número de solicitud: 200930416

⑤ Int. Cl.:
C08G 73/10 (2006.01)
C08L 79/08 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **03.07.2009**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **23.02.2011**

⑬ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
23.02.2011

⑦ Solicitante/s: **Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)**
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES

⑦ Inventor/es: **Lozano López, Ángel Emilio;**
Calle de Celis, Mariola;
Muñoz Subtil, Dulce María;
Abajo González, Francisco Javier de y
González de la Campa, José Ignacio

⑦ Agente: **Pons Ariño, Ángel**

⑤ Título: **Procedimiento de síntesis de polimidas de alto peso molecular.**

⑤ Resumen:

Procedimiento de síntesis de poliimidas de alto peso molecular.

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de poliimidas de alto peso molecular mediante una sililación *in situ* que se realiza a partir de diaminas aromáticas en presencia de un agente sililante, al menos una base y un disolvente.

ES 2 352 784 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de síntesis de poliimidas de alto peso molecular.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de poliimidas de alto peso molecular a partir de diaminas aromáticas en presencia de al menos una base, mediante una sililación *in situ*.

Estado de la técnica

10 Las diaminas sililadas, al ser reactivos más nucleófilos que las diaminas, son monómeros muy adecuados para la síntesis de poliamidas aromáticas. El grupo de Oishi e Imai publicó por primera vez hace más de veinte años la polimerización de cloruros de ácido y diaminas sililadas para obtener poliamidas aromáticas de alto peso molecular (Oishi, Y.; Kakimoto, M.; Imai, Y. *Macromolecules*, 20,703,1987; Oishi, Y.; Kakimoto, M.; Imai, Y. *Macromolecules*, 21, 547, 1998). Poco después, los mismos autores informaron de poliimidas procedentes de anhídridos y diaminas sililadas (Oishi, Y.; Kakimoto, M.; Imai, Y. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 29, 1925, 1991; Oishi, Y.; Tanaka, M.; Kakimoto, M.; Imai, Y. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 12, 465, 1991).

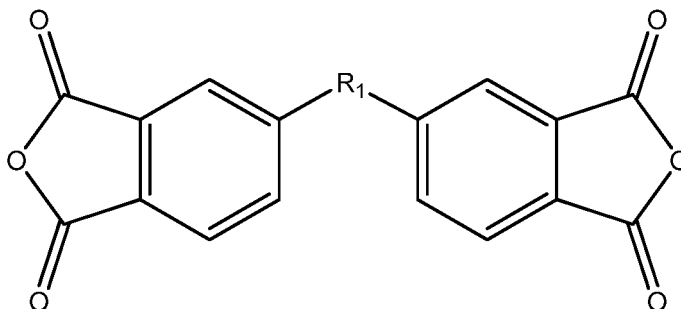
Desde entonces el "procedimiento de sililación" se ha extendido con éxito a una variedad de poliimidas y a la preparación de otros polímeros de condensación, tales como poli(éter sulfona)s, poli(éter cetona), poliésteres o poli-sulfuros. Las desventajas iniciales de este procedimiento, respecto a la sensibilidad al agua de los monómeros sililados y al control riguroso de las condiciones de reacción, pueden superarse con el uso de diaminas sililadas *in situ*. En el caso de monómeros diamina, esto se lleva a cabo añadiendo trimetilclorosilano (TMSCI) u otros agentes sililantes a las disoluciones de diamina antes de añadir el monómero electrófilo. La sililación *in situ* de las diaminas muestra varias ventajas, es decir, el TMSCI asegura que las pequeñas cantidades de agua no destruyen los dianhídridos sensibles a la humedad, y, además, el procedimiento experimental es mucho más sencillo ya que se evita la manipulación de diaminas sililadas.

Existen pocos métodos, además de la sililación, relativos a la activación *in situ* de grupos amino. Aunque hay referencias relativas al uso de agentes de condensación, o al uso de monómeros sililados junto con catálisis, por ejemplo $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, ácidos, etc., en la síntesis de polímeros completamente aromáticos, muy pocos ejemplos se refieren al papel de una base orgánica como agente activante (Kricheldorf, H.R.; von Lossow, C.; Schwarz G. *J. Polim. Sci.; Part. A: Polim. Chem.* 2006, 44, 4680.; Kricheldorf, H.R.; Böhme, S.; Schwarz, G. *Macromolecules* 2006, 39, 3210).

35 Lozano *et al.* Han descrito anteriormente la síntesis de poliamidas y poliimidas aromáticas mediante la sililación *in situ* de diaminas (Lozano, A.E.; de Abajo, J.; de la Campa, J.G. *Macromolecules* 1997, 30, 2507; Lozano, A.E.; de Abajo, J.; de la Campa, J.G. *Macromol. Theory Simul.* 1998, 7, 41), y han estudiado el papel de una base terciaria como la piridina como agente activante en la preparación de poliimidas cuando se utiliza sililación *in situ* de diaminas (Muñoz, D.; Lozano, A.E.; de la Campa, J.G.; de Abajo, J. *High Perform. Polym.* 2007, 19, 592-602; Muñoz, D.; Lozano, A.E.; de la Campa, J.G.; de Abajo, J. *Macromolecules* 2007, 40(23), 8225-8232). Este procedimiento de activación recientemente explorado ha demostrado ser muy eficaz, dando polímeros de alto peso molecular incluso a partir de diaminas con impedimento estérico. Sin embargo, solo se obtuvieron polímeros de peso molecular de medio a bajo a partir de diaminas con grupos electroceptores.

45 Descripción de la invención

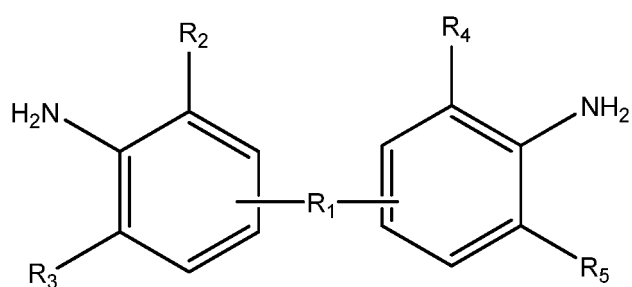
En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de poliimidas que comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula (I)



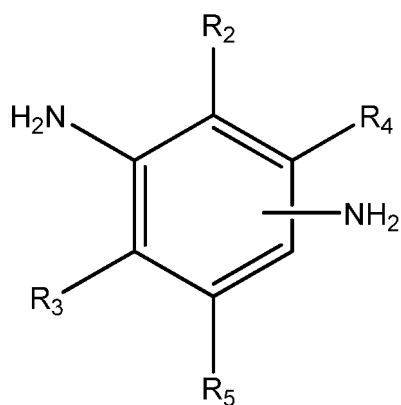
Fórmula (I)

con al menos un compuesto de fórmula (II), (III) o (IV)

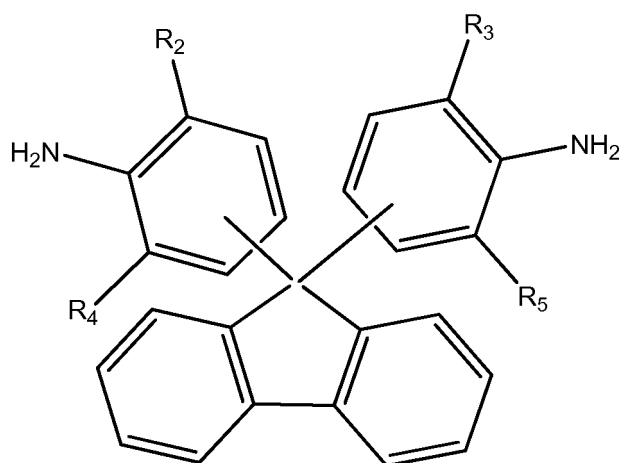
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65



Fórmula (II)



Fórmula (III)



Fórmula (IV)

donde

R_1 se selecciona entre alquilo C_1-C_{10} sustituido o no sustituido, carbonilo ($-CO$), sulfonilo ($-SO_2$), fenileno sustituido o no sustituido o R_1 no existe y se forma un enlace sencillo entre los dos fenilos;

ES 2 352 784 A1

R₂, R₃, R₄ y R₅ se seleccionan independientemente entre hidrógeno o alquilo C₁-C₁₀ sustituido o no sustituido en presencia de un agente sililante, al menos una base y un disolvente.

En la presente invención, se entiende como “agente sililante” un compuesto capaz de derivatizar el grupo amino, NH₂, de una amina aromática con grupos trialquilsililo para dar compuestos que posean grupos N(R₃Si)H o N(R₃Si)₂.

En la presente invención, se entiende como “alquilo” a un radical de cadenas alifáticas, lineales o ramificadas, que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, *n*-butilo, *tert*-butilo, *sec*-butilo, *n*-pentilo, *n*-hexilo, etc. Preferiblemente el grupo alquilo tiene entre 1 y 5 átomos de carbono. Más preferiblemente metilo, etilo, isopropilo o *t*-butilo. Los grupos alquilo pueden estar opcionalmente sustituidos por uno o más sustituyentes tales como halógeno, hidroxilo, amino etc.

En la presente invención, se entiende como “fenileno” un anillo bencénico disustituido en orto, meta o para.

En una realización preferida, en el procedimiento según descrito anteriormente R₁ es un alquilo C₁-C₅ sustituido. En una realización más preferida, R₁ es metilo sustituido por al menos un grupo que se selecciona entre -CF₃, -CH₃ o -OH.

En una realización preferida, en el procedimiento según descrito anteriormente R₂, R₃, R₄ y R₅ son alquilo C₁-C₅.

En una realización preferida, en el procedimiento según descrito anteriormente el agente sililante se selecciona entre trimetilclorosilano (TMSCI), hexametildisilazano o O-N-bis-trimetilsilil trifluoroacetamida.

En otra realización preferida, en el procedimiento según descrito anteriormente la base se selecciona entre piridina, quinoleína, isoquinoleína, N,N-dimetilaminopiridina (DMAP), trietilamina (NEt₃), diaza(1,3)biciclo-[5.4.0]undecano (DBU) o isoquinolina (IQ). En general, cualquier base que posea un mayor valor de pKa que la piridina es adecuada para realizar el procedimiento descrito en la presente invención.

En otra realización preferida, en el procedimiento según descrito anteriormente el disolvente orgánico es un disolvente aprótico polar que se selecciona entre N-metilpirrolidona (NMP), N,N-dimetilacetamida (DMAc), N,N-dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DDSO) o tetrametilurea. En una realización más preferida, el disolvente orgánico es N,N-dimetilacetamida.

En otra realización preferida, el procedimiento según descrito anteriormente se realiza en presencia de dos bases. En una realización más preferida, una base es la piridina y la otra es N,N-dimetilaminopiridina. En general, cualquier base que posea un mayor valor de pKa que la piridina es adecuada para realizar el procedimiento descrito en la presente invención. Preferiblemente, la N,N-dimetilaminopiridina está entre un 5 y un 50% en moles respecto a los moles de piridina. Aún más preferiblemente, la N,N-dimetilaminopiridina está entre un 5 y un 25% en moles respecto a los moles de piridina. Aún más preferiblemente, la N,N-dimetilaminopiridina está en un 10% en moles respecto a los moles de piridina.

En otra realización preferida, el procedimiento según descrito anteriormente que se realiza a una temperatura entre -15 y 25°C. En una realización más preferida, el procedimiento se realiza a una temperatura entre 20 y 30°C.

Descripción de las figuras

Figura 1. Representación gráfica de la viscosidad inherente (η) frente al pKa de la base para la reacción de 6FDA-6FpDA usando diferentes bases como agentes activantes.

Figura 2. Representación gráfica de la viscosidad inherente (η) frente a la temperatura de reacción para la síntesis de 6FDA-6FpDA usando Py y DMAP al 5%.

Ejemplos

La síntesis de poliimidas aromáticas se llevó a cabo haciendo reaccionar el dianhídrido 6FDA con diaminas mediante una sililación *in situ* de la diamina asistida por base. La polimerización se llevó a cabo disolviendo la diamina, la cantidad necesaria de TMSCI (1 mol/mol de amina), y eventualmente la *co-base* (0,05-0,5 mol/mol de piridina). Finalmente, se añadió a la mezcla de reacción la cantidad estequiométricamente necesaria de 6FDA. Se tomaron los valores de la viscosidad inherente como medida indirecta del peso molecular. Aunque esta relación sólo puede establecerse rigurosamente cuando se conoce la ecuación viscosimétrica, los autores consideran que se puede usar para comparar los resultados para el mismo polímero.

Como se ha informado previamente, la presencia de TMSCI y piridina como base siempre origina un aumento en la viscosidad con respecto a la de los polímeros preparados sin base, lo que indica una reacción claramente asistida por base cuando se usan condiciones de sililación *in situ*.

ES 2 352 784 A1

Los resultados obtenidos utilizando distintas bases para la reacción entre 6FpDA y 6FDA se resumen en la Tabla 1. Con la excepción de DBU (la base más fuerte entre las estudiadas), la presencia de una base junto con TMS-
 CI, siempre produce un aumento en la viscosidad con respecto a la de aquellos polímeros preparados en su ausencia. Sin embargo, cuando el pKa de la base fue superior a un valor crítico, los polímeros mostraron menor vis-
 cosidad inherente que la de aquellos preparados usando el procedimiento clásico en dos etapas (sin TMS-
 CI y sin base).

TABLA 1
 Viscosidad inherente (η) de 6FDA-6FpDA en función del agente activante, base y disolvente

Disolvente	Agente sililante	Base	pKa de la base	dl/g
NMP	-	-		0,51
NMP	TMS- CI	-		0,31
NMP	-	Py		0,34
NMP	TMS- CI	Py	5,28	0,77
NMP	TMS- CI	IQ	5,14	0,65
NMP	TMS- CI	DMAP	9,70	0,32
NMP	TMS- CI	Et ₃ N	11,0	0,49
NMP	TMS- CI	DBU	11,9	0,21
DMAc	-	-		0,58
DMAc	TMS- CI	Py		0,84

[*] Medido en NMP a 25± 0,1 °C, con una concentración de polímero del 0,5%

En conclusión, como se muestra en la Figura 1, existe una clara relación entre el carácter básico de la base y la viscosidad conseguida. De esta forma, se obtuvieron valores de viscosidad elevados (0,65 y 0,77 dl/g) para los polímeros preparados mediante sililación *in situ* asistida por bases de baja basicidad (isoquinolina y piridina) mientras que se obtuvieron valores bajos de viscosidad (0,21, 0,32 y 0,49 dl/g) con bases más fuertes.

Se planteó otra hipótesis usando una pequeña cantidad de otra base, una *co-base*, con mayor pKa, es decir DMAP, junto con piridina. La función de la base en la poliimidación por sililación *in situ*, consiste en favorecer la sililación de la diamina (en la que una base de pKa elevado no es favorable) y adicionalmente incrementar la transferencia de densidad electrónica de las aminas sililadas hacia el resto dianhídrido, que es una etapa crítica de la reacción, principalmente para diaminas con grupos electroaceptores. Esta transferencia abre el ciclo del anhídrido simultáneamente con la eliminación del grupo. Puesto que la *co-base* (pKa mayor) interactúa más fuertemente con el átomo de silicio, en comparación con la piridina, se facilita la eliminación del trimetilsililo y de esta manera se favorece la reacción. El uso combinado de pequeñas cantidades de DMAP como *co-base*, con piridina como base, produjo un aumento en los valores de la viscosidad (Tabla 2). De esta forma, se consiguió una mejora notable de la viscosidad (de 0,77 a 0,94 dl/g) en la síntesis de la poliimida 6FDA-6FpDA, cuando se empleó un 10% en moles de DMAP por mol de piridina (Tabla 2).

Los resultados revelaron que la cantidad de *co-base* era crucial para el desarrollo de la reacción, y por encima de una determinada cantidad de *co-base*, se producen reacciones de despropagación, llevando a una caída en el peso molecular.

TABLA 2

Viscosidad inherente (η) de 6FDA-6FpDA en función de la cantidad de *co-base* y de disolvente

Disolvente	Agente sililante	Base	DMAP	η dl/g
NMP	TMSCI	Py	5%	0,86
NMP	TMSCI	Py	10%	0,94
NMP	TMSCI	Py	25%	0,57
NMP	TMSCI	Py	50%	0,62
DMAc	TMSCI	Py	10%	1,03
DMAc	TMSCI	Py	5%	1,15*
DMAc	TMSCI	Py	10%	1,24*

[*] Estas reacciones se llevaron a cabo con 20 mmol de 6FDA y 6FpDA

Además, el uso de DMAc como disolvente en lugar de NMP, en las condiciones optimizadas de base y cantidad de *co-base* significa una mejora adicional y produjo un incremento adicional de la viscosidad de hasta el 10%. Igualmente, experimentos en los que la concentración de monómeros se multiplicó por 4 produjeron poliimidas con una viscosidad de hasta 1,24 dl/g usando DMAc como disolvente. Este resultado representa un gran avance ya que la poliimida 6FDA-6FpDA con una viscosidad inherente superior a 1 dl/g no se había informado anteriormente.

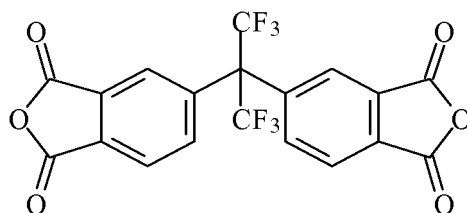
El efecto de la temperatura de reacción sobre la viscosidad se estudió también entre -15°C y 25°C en la síntesis de la poliimida 6FDA-6FpDA a partir de 6FDA y 6FpDA. Se encontró un aumento de la viscosidad con la temperatura como se muestra en la Figura 2.

Con el fin de completar el estudio, y a efectos de comparación, se fabricó 6FDA-6FpDA usando el procedimiento en una etapa, con *m*-cresol como disolvente y una cantidad catalítica de piridina, alcanzándose una viscosidad inherente de 0,71 dl/g, que fue inferior a la viscosidad alcanzada usando este nuevo procedimiento sintético.

Finalmente, las mejores condiciones encontradas para 6FDA-6FpDA se extendieron a la síntesis de la poliimida 6FDA-DDSO. Los resultados se muestran en la Tabla 3 y se compararon con los resultados anteriormente obtenidos.

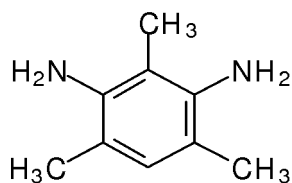
Como puede verse, cuando no se usa DMAP, se consiguen polímeros con peso molecular medio-bajo. Sin embargo, cuando se usó una combinación de piridina y DMAP, se obtuvieron poliimidas de alto peso molecular. El uso de DMAc como disolvente en lugar de NMP mejoró aún el resultado (de 0,48 a 0,54 dl/g).

Como ejemplos de obtención de polímeros derivados de diaminas aromáticas con formula III y IV, la reacción se ha ensayado entre el dianhídrido 6FDA y la diamina 2,4,6-trimetil-*m*-fenilendiamina (formula III).



6FDA

ES 2 352 784 A1



5

10

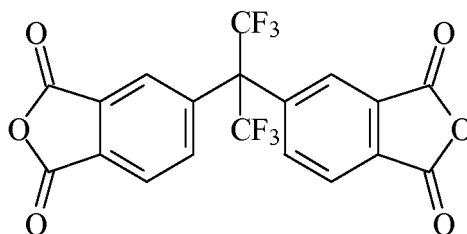
2,4,6-trimetil-m-fenilendiamina

15

La reacción se realizó usando las condiciones descritas en el procedimiento general de síntesis.

Otra reacción representativa de uso de diaminas de formula IV se realizó entre el dianhídrido 6FDA y la diamina 9,9-bis-(4-aminofenil)fluoreno.

20



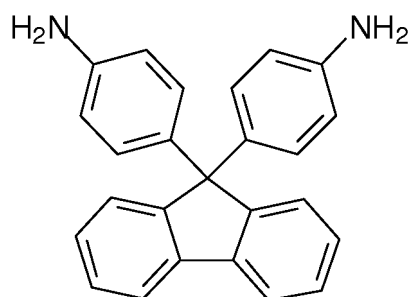
25

30

35

6FDA

40



45

50

9,9-bis-(4-aminofenil)fluoreno

55

La reacción se realizó usando las condiciones descritas en el procedimiento general de síntesis. En ambos casos, se observó que las viscosidades inherentes, empleando el método de sililación *in situ* ayudado con bases, produjo valores de viscosidad más altos que cuando no se empleó ese método.

60

65

TABLA 3

Viscosidad inherente (η) de 6FDA-DDSO en función de las condiciones experimentales

	Disolvente	Agente sililante	Base	DMAP	η dl/g
5					
10	NMP	-	-	-	0,31
	NMP	TMSCI	-	-	0,21
15	NMP	-	Py	-	0,16
	NMP	TMSCI	Py	10%	0,48
	DMAc	-	-	-	0,35
20	DMAc	TMSCI	Py	10%	0,54

De esta forma, la sililación *in situ* de diaminas aromáticas con TMSCI en presencia de una base como piridina ha mostrado ser un procedimiento sencillo y conveniente para obtener poliimidas de alto peso molecular. Cuando la polimerización se realiza usando piridina pura como reactivo activante o TMSCI sin base, se favorecen las reacciones inversas, y se obtienen poliimidas de bajo peso molecular.

El uso de bases más fuertes, como DMAP, Et₃N o DBU, junto con TMSCI como agentes activantes, produce poliimidas de bajo peso molecular.

Sin embargo, el uso de pequeñas cantidades (0,1 mol por mol de piridina) de una base fuerte (*co-base*) (ej. DMAP) junto con piridina tiene un papel activo en el progreso de la reacción y se obtienen pesos moleculares elevados.

El uso de DMAc como disolvente en lugar de NMP representa una mejora adicional de las condiciones de reacción conducente a un aumento en la viscosidad de hasta el 10%. Además, este procedimiento puede llevar a poliimidas de alto peso molecular derivadas de diaminas aromáticas muy poco reactivas, mucho mayor que los obtenidos por cualquiera de las reacciones de poliimidación de una o dos etapas.

40 Procedimiento general de síntesis

La síntesis de poliimidas aromáticas se llevó a cabo haciendo reaccionar el dianhídrido 6FDA y las diaminas DDSO y 6FpDA, mediante un procedimiento de sililación *in situ* asistido o no asistido por base. Para cada escenario experimental, se equipó un matraz de tres bocas con un agitador mecánico y una salida y entrada para el nitrógeno. Cada matraz se cargó con 5,0 ml de disolvente y 5,0 mmol de diamina. La mezcla se agitó a temperatura ambiente hasta disolución del sólido. Después, la disolución se enfrió hasta 0°C y la cantidad requerida de TMSCI (1 mol/mol de grupo amino) se añadió lentamente al experimento, seguido de la correspondiente base, si se usa (1 mol/mol de grupo amino). También, un experimento final cubrió el uso de una mezcla de piridina y pequeñas cantidades de DMAP. La disolución se atemperó y se agitó durante 15 min. para asegurarse la formación de la diamina sililada en los casos apropiados. Después de este tiempo, la disolución se enfrió una vez más hasta 0°C, y 5,0 mmol de 6FDA fue rápidamente añadida, seguido de 5,0 ml de disolvente. La mezcla de reacción se agitó durante 15 min a 0°C y la temperatura se elevó hasta temperatura ambiente y se dejó toda la noche. Para las reacciones llevadas a cabo a -15, 0 y 10°C, la temperatura se disminuyó hasta que se alcanzó la temperatura adecuada y se mantuvo durante todo el proceso de formación del ácido poliámico. La ciclodeshidratación del ácido poliámico formado se consiguió usando una mezcla de anhídrido acético (10 mmol)/piridina(10 mmol). Las mezclas de reacción se agitaron a temperatura ambiente durante 6 h seguido por un calentamiento a 60°C durante una hora adicional. Finalmente, los matraces fueron enfriados hasta temperatura ambiente y las disoluciones de polímeros resultantes se precipitaron con 500 ml de agua, se lavaron varias veces con agua y se extrajeron con un extractor Soxhlet con etanol para eliminar restos de disolventes y oligómeros. Todos los polímeros se secaron durante la noche a vacío a 200°C para eliminar el disolvente ocluido. Se obtuvieron rendimientos por encima de 95%.

Medidas: las viscosidades inherentes se midieron a 25°C con un viscosímetro de nivel suspendido Ubbelohde usando NMP como disolvente para todos los polímeros. La concentración de polímero fue 0,5% en cada caso.

65

REIVINDICACIONES

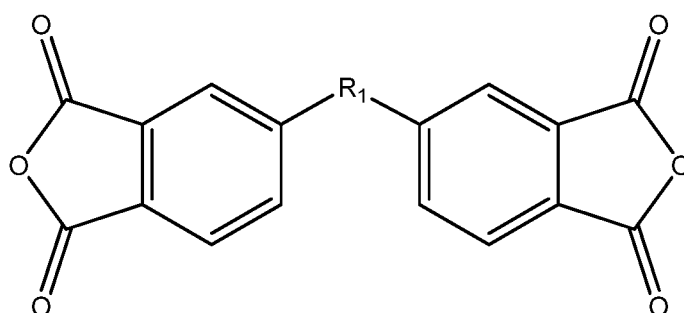
1. Procedimiento de obtención de poliimidas que comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula (I)

5

10

15

20



Fórmula (I)

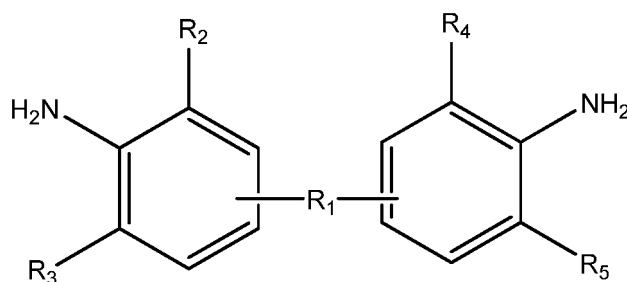
25

con al menos un compuesto de fórmula (II), (III) o (IV)

30

35

40



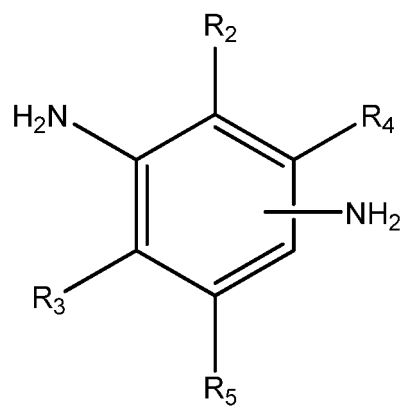
Fórmula (II)

45

50

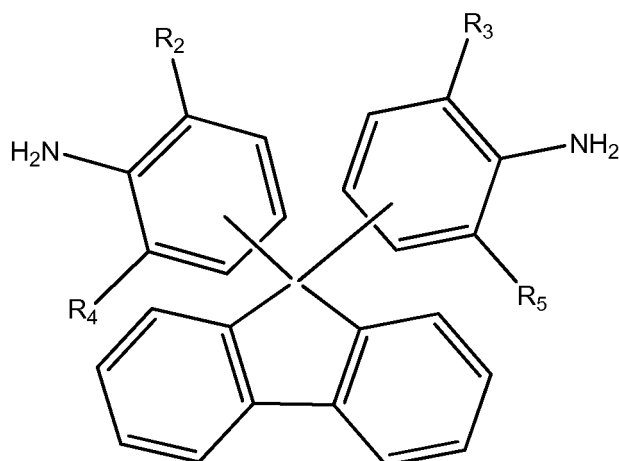
55

60



Fórmula (III)

65



Fórmula (IV)

donde

R₁ se selecciona entre alquilo C₁-C₁₀ sustituido o no sustituido, carbonilo, sulfonilo, fenileno sustituido o no sustituido o R₁ no existe y se forma un enlace sencillo entre los dos fenilos;

R₂, R₃, R₄ y R₅ se seleccionan independientemente entre hidrógeno o alquilo C₁-C₁₀ sustituido o no sustituido en presencia de un agente sililante, al menos una base y un disolvente.

2. Procedimiento según la reivindicación 1 donde R₁ es un alquilo C₁-C₅ sustituido.

3. Procedimiento según la reivindicación 2 donde R₁ es metilo sustituido por al menos un grupo que se selecciona entre -CF₃, -CH₃ o -OH.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 donde R₂, R₃, R₄ y R₅ son alquilo C₁-C₅.

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 donde el agente sililante se selecciona entre trimetilclorosilano (TMSCl), hexametildisilizano o O-N-bis-trimetilsilil trifluoroacetamida.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 donde la base se selecciona entre piridina, quinoleína, isoquinoleína, N,N-dimetilaminopiridina (DMAP), trietilamina (NEt₃), diaza(1,3)biciclo-[5.4.0]undecano (DBU) o isoquinolina (IQ).

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 donde el disolvente orgánico es un disolvente aprótico polar que se selecciona que se selecciona entre N-metilpirrolidona (NMP), dimetilacetamida (DMAc), N,N-dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DDSO) o tetrametilurea.

8. Procedimiento según la reivindicación 7 donde el disolvente orgánico es dimetilacetamida.

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 que se realiza en presencia de dos bases.

10. Procedimiento según la reivindicación 9 donde una base es la piridina y la otra es N,N-dimetilaminopiridina.

11. Procedimiento según la reivindicación 10 donde la N,N-dimetilaminopiridina está entre un 1 y un 50% en moles respecto a los moles de piridina.

12. Procedimiento según la reivindicación 11 donde la N,N-dimetilaminopiridina está entre un 5 y un 25% en moles respecto a los moles de piridina.

13. Procedimiento según la reivindicación 12 donde la N,N-dimetilaminopiridina está en un 10% en moles respecto a los moles de piridina.

14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 que se realiza a una temperatura entre -25 y 60°C.

15. Procedimiento según la reivindicación 14 que se realiza a una temperatura entre 20 y 30°C.

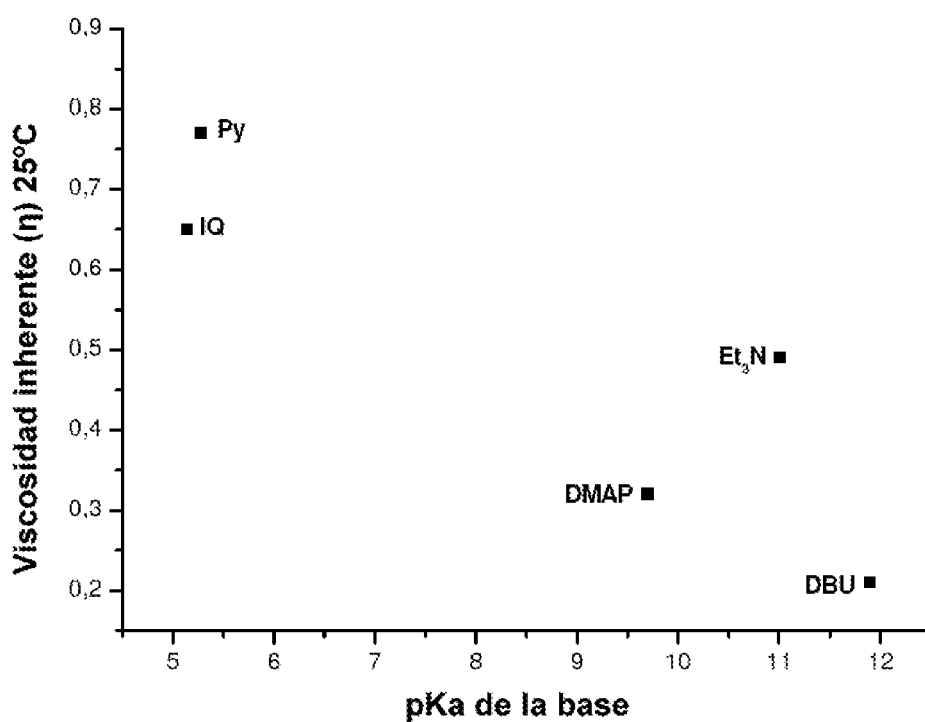


FIG. 1

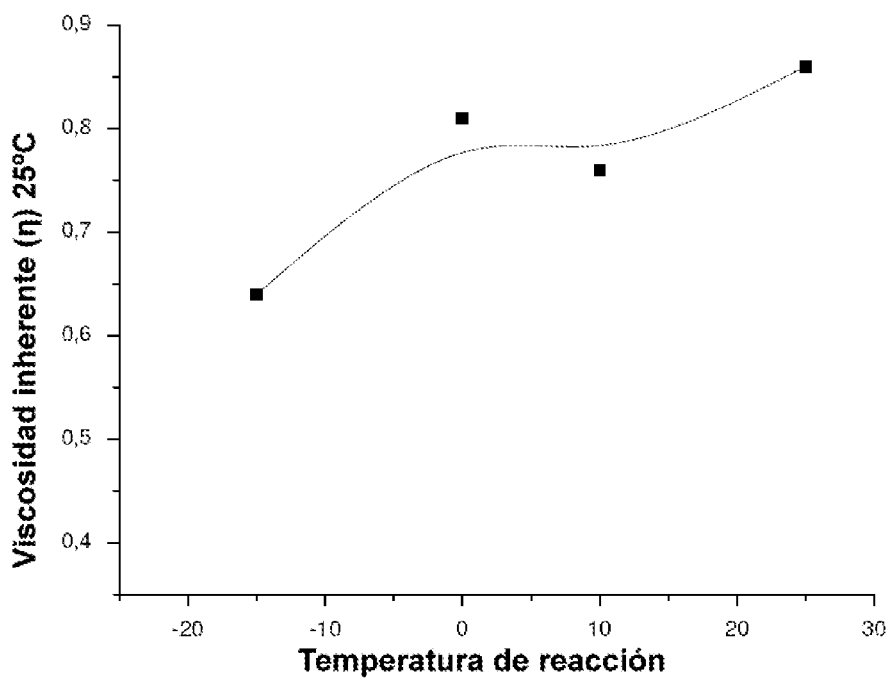


FIG. 2



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

21 N.º solicitud: 200930416

22 Fecha de presentación de la solicitud: 03.07.2009

32 Fecha de prioridad: 00-00-0000
00-00-0000
00-00-0000

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

51 Int. Cl.: C08G 73/10 (2006.01)
C08L 79/08 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	56 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	D. M. MUÑOZ et al., "An improved method for preparing very high molecular weight polyimides. Base-assisted in situ silylation of diamines", Polymer Preprints (ACS, Division of Polymer Chemistry), 2008, vol. 49, nº 2, páginas 723-724 (resumen) CAPLUS [en línea] [recuperado el 04.10.2010]. Recuperado de: STN International, Columbus, Ohio (EE.UU.), N° de acceso: 2008:970839.	1-15
X	D. M. MUÑOZ et al., "Experimental and theoretical study of an improved activated polycondensation method for aromatic polyimides", Macromolecules, 2007, vol. 40, nº 23, páginas 8225-8232.	1-8,14,15
X	X. LIU et al., "Novel aromatic polyimide fiber with biphenyl side-groups: Dope synthesis and filament internal morphology control", Polym. Eng. & Sci., 2006, vol. 46, nº 2, páginas 123-128.	1,5,6
A	Y. OISHI et al., "Synthesis of aromatic polyimides from N,N'-bis(trimetilsilyl)-substituted aromatic diamines and aromatic tetracarboxylic dianhydrides", Macromolecules, 1991, vol. 24, páginas 3475-3480.	1-15
A	Y. OISHI et al., "Synthesis of alicyclic polyimides by the silylation method", J. Photopolym. Sci. & Technol., 2001, vol. 14, nº 1, páginas 37-40.	1-15
A	US 3303157 A (GENERAL ELECTRIC CO.) 07.02.1967, todo el documento.	1-15

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
18.10.2010

Examinador
E. Dávila Muro

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C08G, C08L

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC,WPI,CAPLUS,REGISTRY

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 18.10.2010

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones _____	SÍ
	Reivindicaciones 1-15	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones _____	SÍ
	Reivindicaciones 1-15	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial**. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	Polymer Preprints (ACS, Division of Polymer Chemistry), 2008, vol. 49, nº 2, páginas 723-724	2008
D02	Macromolecules, 2007, vol. 40, nº 23, páginas 8225-8232	2007
D03	Polym. Eng. & Sci., 2006, vol. 46, nº 2, páginas 123-128	2006

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La invención se refiere a un procedimiento de obtención de poliimidas de alto peso molecular que se lleva a cabo haciendo reaccionar dianhidridos de fórmula general I con diaminas aromáticas de fórmula general II, III y IV mediante una sililación in situ de las diaminas con un agente sililante (trimetilclorosilano, hexametildisilazano, O-N-bis-trimetilsililtrifluoroacetamida) en presencia de una base (piridina, quinoleína, isoquinoleína, N,N-dimetilaminopiridina, etc.) y en un disolvente aprótico.

El documento D01 divulga un método para preparar poliimidas de muy alto peso molecular a partir de dianhidridos, como el 6FDA, y diaminas aromáticas sililadas in situ con trimetilclorosilano (TMSCI) y en presencia de una base como piridina, N,N-dimetilaminopiridina (DMAP), trietilamina (Et3N) o DBU como agentes activantes individuales o como pares base/cobase (ver resumen de la base de datos CAPLUS).

El documento D02 divulga una síntesis de poliimidas de alto peso molecular mediante policondensación en solución y a baja temperatura de dianhidridos como el 6FDA, 4,4'-(hexafluoroisopropilideno)-dianhidrido ftálico, con diaminas aromáticas que se someten a sililación in situ con clorotrimetilsilano y piridina como base (ver Esquema 1, página 8226).

El documento D03 divulga un método de obtención de poliimidas para fabricar fibras de altas prestaciones. Se sintetizan a partir de anhídrido 4,4'-oxodiftálico y una diamina aromática, el éster del ácido 3,5-diamino-4'-bifenilbenzoico, en una sola etapa de reacción utilizando m-cresol como disolvente y con adición de clorotrimetilsilano e isoquinolina para la formación in situ de la diamina sililada (ver páginas 125-126, esquema 2).

Por lo tanto, se considera que el objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 1-15 no es nuevo ni tiene actividad inventiva con respecto a lo divulgado en los documentos D01-D03 (Arts. 6.1 y 8.1 LP 11/1986).